

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

PCT

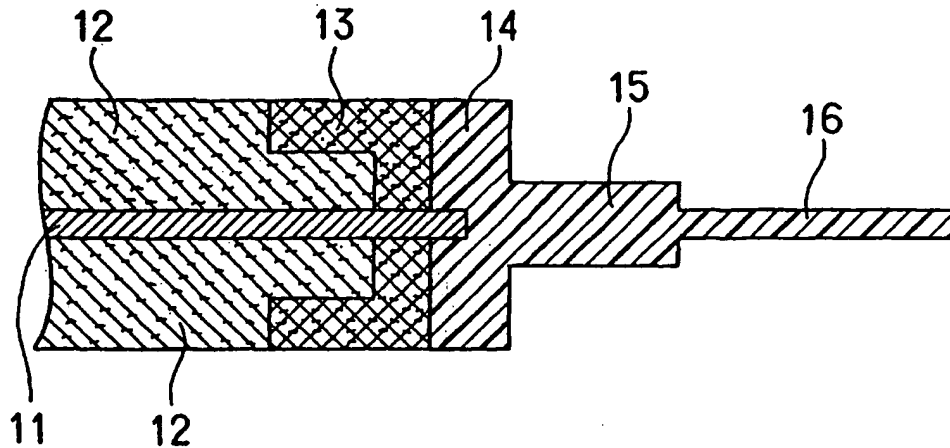
(10) 国際公開番号  
WO 01/29921 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 晋 (KOBAYASHI, Susumu) [JP/JP]; 〒630-0134 奈良県生駒市あすか野北2-14-19 Nara (JP). 保坂正人 (HOSAKA, Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府大阪市北区天満1-19-15-901 Osaka (JP). 神原輝壽 (KANBARA, Teruhisa) [JP/JP]; 〒563-0021 大阪府池田市畑1-8-13 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07252
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 18 日 (18.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (30) 優先権データ:  
特願平 11/295050  
1999 年 10 月 18 日 (18.10.1999) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 高分子電解質型燃料電池およびその製造方法



(57) Abstract: A polymer electrolyte type fuel cell and a production method therefor. The polymer electrolyte type fuel cell is provided with an MEA consisting of a polymer electrolyte membrane and a pair of catalyst-carrying porous electrodes sandwiching the membrane, with a conductive separator disposed on the outer surface of the MEA. Since a porous electrode having a good air permeability may encounter a reaction gas leakage from its end portion to the outside of the separator, it is a general practice to provide a resin sealing portion formed by impregnating and heat-curing a thermosetting resin material to the peripheral edge of the porous electrode. This arrangement, however, makes it difficult to keep a sufficient sealing performance due to shrunk resin material volume and solvent vaporization encountered when forming a resin sealing portion. The above sealing performance problem is resolved by injection-molding or press-molding thermoplastic resin to the MEA peripheral edge, press-fitting resin to the inside of the porous electrode (12) peripheral edge, and forming a gas seal portion (14) covering the polymer electrolyte membrane (11) extending out from the edge portion of the porous electrode.

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明は、高分子電解質型燃料電池およびその製造方法に関する。

高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜およびその膜を挟んだ一対の触媒を有する多孔性電極からなるMEAを具備し、MEAの外表面には導電性セパレータが配されている。良好な通気性を有する多孔性電極は、その端部からセパレータ外へ反応ガスが漏洩することがあるため、多孔性電極周縁部に熱硬化性樹脂材料を含浸、熱硬化させた樹脂封止部を設けるのが一般的であったが、樹脂封止部形成の際に生ずる、樹脂材料の体積収縮と溶媒揮発により、十分なシール性を維持するのが困難であるという問題があった。

本発明では、MEA周縁部に熱可塑性樹脂を射出成形またはプレス成形して、多孔性電極12周縁部の内部に樹脂を圧入するとともに、多孔性電極の縁部分よりはみ出した高分子電解質膜11を覆うガスシール部14を形成することによって、上記シール性の問題の解決を図った。

## 明 細 書

### 高分子電解質型燃料電池およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は、高分子電解質型燃料電池に関するもので、特にその構成要素である電解質膜－電極接合体の改良に関する。

#### 背景技術

高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性の高分子電解質膜の一方の面を水素などの燃料ガスに、他方の面を空気などの酸化剤ガスにそれぞれ暴露し、高分子電解質膜を介した化学反応により水を合成し、これによって生じる反応エネルギーを電氣的に取り出すことを基本原理としている。

この種の燃料電池の構造を図 1 に示す。

水素イオン伝導性高分子電解質膜 1、およびこの電解質膜 1 を挟む一対の触媒を有する多孔性電極 2 は、熱プレスなどにより一体に接合される。これを電解質膜－電極接合体（MEA）と呼び、独立して扱うことができる。電極 2 の外側には、それぞれの電極に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給するためのガス流路 4 を有する一対の導電性セパレータ板 3 が配される。電極 2 の縁部分よりはみ出した電解質膜 1 の周縁部と、導電性セパレータ板との間には、ガスの外部への漏洩を防止するためのガスケット 5 が配置される。セパレータ板 3 のガス流路 4 より導入された反応ガスは、電解質膜 1 を介して多孔性電極 2 において電気化学反応を起こし、ここで生じた電力はセパレータ板 3 を通して外部に回収される。

水素イオン伝導性の高分子電解質膜は、イオン伝導性は有するが、通

気性と電子伝導性とは有せず、燃料極と酸素極とを物理的かつ電子的に隔絶する働きを持っている。そして、電極同士が電氣的に短絡するのを防止するとともに、酸化剤ガスと燃料ガスとが混合するクロスリークが生じるのを防止するため、通常は、電解質膜の大きさは、電極より大きくし、電極よりはみ出した部分は、ガスケットとセパレータ板とで挟持する構造がとられる。

多孔性電極は、良好な通気性を持つため、上記の構成では反応ガスが多孔性電極の端部よりセパレータ板の外に漏洩することがある。そこで、多孔性電極の周縁部には、熱硬化性樹脂材料を含浸させ、これを熱硬化して樹脂封止部を設け、これによりガス封止構造を形成するのが一般的である。

しかし、上述のガス封止構造には、以下のような問題がある。

すなわち、樹脂封止部を形成する際、樹脂材料を溶媒に溶かし、これを多孔性電極に含浸するため、樹脂材料を溶かした溶液の粘度を低くしなければならない。この溶液を電極に含浸した時は、樹脂材料が多孔性電極内の細孔を完全に埋めているが、硬化時に溶媒が揮発するため、硬化後は封止部分の内側で隙間が生じる。また、通常、樹脂材料は硬化反応で体積が縮小する。この体積収縮と溶媒揮発により、電極に含浸した樹脂材料の架橋重合後は、十分なシール性を維持することが困難である。

この問題を解決するため、無希釈の樹脂材料を電極の周縁部に圧入する方法、あるいは非収縮性のカーボン、タルク等のフィラーを樹脂材料に混合する方法が試みられている。しかし、このような方法では、樹脂材料で電極の細孔を埋めること自体が困難であり、完全なシール性は得られない。

また、多孔性電極を熱可塑性樹脂フィルムで被覆し、電解質膜との接着シールを行う方法が試行されている（例えば、特開平11-45729号公

報)。しかし、この方法にも問題がある。現在使用されている水素イオン伝導性の高分子電解質膜は、水を含んだ状態で水素イオンの輸送を行うものであり、必然的に強い分子内極性を持つ必要がある。現在市販されている電解質膜は、ナフィオン（デュポン社製）、フレミオン（旭硝子社製）、アシプレックス（旭化成社製）などであり、いずれも変性フッ素樹脂膜であるのはこの理由による。

このようなフッ素樹脂は、化学的に不活性であり、熱可塑性の汎用樹脂フィルムと完全に熱融着することではなく、またこれらの樹脂を接着する適当なバインダーもない。このため、このような材料を用いた燃料電池のガスシールを簡単に行うことは、きわめて難しいものであった。

ガスシール性を高めるため、必要数の単位電池を積層し、全体を締結した後、積層電池の外壁部にシール材を塗布する試みも提案されている。しかし、駆動中に出力の低下した単位電池を交換したいとき、このような外部シール型のものから、特定の単位電池を取り出す作業は困難であった。

#### 発明の開示

本発明は、電解質膜－電極接合体を改良して、十分なガスシール性とメンテナンスの容易な高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

本発明の高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜を挟む一对の多孔性電極とからなる電解質膜－電極接合体、前記一方の多孔性電極に燃料ガスを供給するガス流路を有するセパレータ板、および他方の電極に酸化剤ガスを供給するガス流路を有するセパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記電解質膜－電極接合体が、前記多孔性電極の周縁部よりはみ出した

前記高分子電解質膜を覆う部分と、前記多孔性電極の周縁部の内部に入り込んでいる部分とからなるガスシール部を具備する。

前記ガスシール部の前記高分子電解質膜と接触する部分は、高分子電解質膜に化学的に結合していることが好ましい。

前記ガスシール部は、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流通用貫通孔を有するガスケット部を一体に結合していることが好ましい。

本発明は、水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜を挟む一对の多孔性電極とからなる電解質膜－電極接合体の周縁部に熱可塑性樹脂を射出成形またはプレス成形して、前記多孔性電極の周縁部の内部に前記樹脂を圧入するとともに、前記多孔性電極の縁部分よりはみ出した前記高分子電解質膜を覆うガスシール部を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供する。

本発明による電解質膜－電極接合体と一对の導電性セパレータ板からなる単位電池を積層し、締結治具により締結した高分子電解質型燃料電池スタックにおいては、締結治具を緩めることにより、電解質膜－電極接合体またはセパレータ板を個々に取り出し交換することが容易にできる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は従来の燃料電池の構造を示す縦断面略図である。

図 2 は本発明の実施例に用いた、燃料電池のガスシール部付き M E A を作製するための装置を示す縦断面図である。

図 3 は同装置を用いて作製したガスシール部付き M E A の要部の断面図である。

図 4 はガスシール部にガスケットを接合した M E A の正面図である。

図 5 は本発明の実施例に用いたセパレータ板の正面図である。

図 6 は同セパレータ板のカーボン板の正面図である。

図 7 は同セパレータ板の絶縁性シートの正面図である。

図 8 は本発明の他の実施例に用いた、燃料電池のガスシール部付き M E A を作製するための装置を示す縦断面図である。

図 9 は本発明の実施例の燃料電池の初期特性を示す図である。

図 10 は同燃料電池の長期運転後の特性を示す図である。

図 11 は本発明の他の実施例の燃料電池の出力特性の時間変化を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の電解質膜－電極接合体は、次のようにして製造することができる。

まず、多孔性触媒電極より少し大きめの水素イオン伝導性高分子電解質膜を準備し、その両面に多孔性電極を接合し、多孔性電極の端面部の細孔部分にガスシール用の封止樹脂を圧入する。同時に多孔性電極の周囲よりはみ出している水素イオン伝導性高分子電解質膜を被覆するように、封止樹脂を一体成形する。

封止樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリジエン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂などの熱可塑性樹脂が用いられる。これらの樹脂材料を加熱しつつ射出成形またはプレス成形することにより、電極の周縁部に、一部が電極の細孔内に入り込んだガスシール部を形成することができる。

これにより、電解質膜－電極接合体を電極相互の短絡を防止しつつ、外部から隔絶し、かつ取り扱いが可能な状態となる。この工法を用いると、適切な型の設計と、封止樹脂および温度、圧力などの成形条件の最適化により、所望の大きさのシール部分と、所望の深さの圧入層が容易に得られ、安定した封止処理が可能となる。この方法は、無溶媒工法、すなわち熱可塑化を利用した圧入であることから、封止処理後の体積収縮はわずかであり、耐圧の高いシールが可能である。さらに、あらかじめ十分に重合された樹脂を用いられることから、熱硬化性樹脂に比して化学的に安定であり、含水していて通常強酸性を示す高分子電解質膜と長期間接触しても侵されることなく、信頼性の高いシールが可能である。

また別の方法として、ガスシールのための封止材料として例えば、末端をアクリロイル基で置換した液体状のポリオレフィンを用い、これを多孔性電極の周縁部の細孔部分に圧入した後、電子線等の活性光線を照射し、硬化させることもできる。このとき、水素イオン伝導性高分子電解質膜として、側鎖末端の一部をアクリロイル基で置換したフルオロカーボン系材料を用いると、ガスシール部の封止材料と水素イオン伝導性高分子電解質膜とは重合反応により、強い化学結合を持たせることができる。

さらに、ポリオレフィンとして、エチレン－プロピレン共重合体を用い、共重合比や重合度を調整することにより、ゴム弾性をもたせ、ガスシール部自身にガスケットないしパッキンとしての役割をもたせることができる。このような構成にすると、電解質膜－電極接合体からガスケットまでがガスシール材により一体的に繋がり、従来のオーリングなどを用いたパッキンシール工法と較べて、ガスシールに関して大幅な信頼性の向上と工程の削減が可能となる。

また、この工法のもうひとつの特徴は、射出成形またはプレス成形に



より、ガスシール部に複雑な立体構造を容易に作ることができる点にある。すなわち、型設計如何により、ガス流通用貫通孔、ガス流路、ボルト締結孔、位置決め孔、パッキンリブ等の機構部品を、工程数を上げることなくシームレスに一体成形することができる。これにより、これまでセパレータ板に持たせていた機能をガスシール部に持たせ、セパレータ板の工程負担を削減し、また、セパレータ板との嵌合構造を作ること耐圧を簡単に高めることが可能となる。

本発明の最大のメリットは、締結治具を緩めることで、電解質膜－電極接合体またはセパレータ板を個々に取り出し交換できる構造を高分子電解質型燃料電池スタックに与えることができる点にある。すなわち、電解質膜－電極接合体から引き出したガスシール部分を、セパレータ板と同一面積のシート状に作製する。そして、このシートの面内に、ガスの導入および排出のための貫通孔や締結ボルト用の孔を形成し、これをセパレータ板で挟み込んだ単位電池を、締結治具を用いて所望数積層する。このようにして作製した電池スタックは、締結治具を緩めることで、所望の単位電池を取り出すことができる。通常、燃料電池スタックは、数十個の単位電池を積層することでスタック化するが、長期運転により各単位電池の性能にはバラツキが発生する。この時の、メンテナンス対応として、個々の単位電池の電圧を測定し、特に性能が低下したものを簡単に交換することが可能となる。

以下、本発明の好ましい実施の形態を図面を参照して説明する。

図２は、プレス成形により電極の周縁部にガスシール部を形成する装置を示す。

水素イオン伝導性高分子電解質膜１１、およびその両面に接合した一对の多孔性電極１２からなる電解質膜－電極接合体（MEA）を、その両面に、熱可塑性樹脂フィルム１７aと１７bを重ねて一对の上下金型

6 a と 6 b の間にセットする。金型 6 a および 6 b は、中央に M E A より一回り大きい凹部 7 a、7 b を有し、その周囲に浅い凹部 8 a、8 b を有する。凹部 7 a の深さと凹部 7 b の深さの合計は M E A の厚みに等しい。樹脂フィルム 1 7 a および 1 7 b は、それぞれ中央に、M E A より一回り小さい孔 1 8 a および 1 8 b を有する。すなわち、フィルム 1 7 a および 1 7 b は、内縁部が M E A の周縁部に重なり、外周部は、金型の外へはみ出す大きさである。図 2 は、概略構成を示すものであって、各部材の相対的な大きさは必ずしも正確ではない。特に、図示されているフィルム部分およびこれに対応する金型部分は横幅をかなり圧縮して描いてある。

図示のように、M E A と 2 枚の樹脂フィルムを金型 6 a と 6 b との間にセットし、両金型を上下からホットプレスにより加圧することによって、M E A の周縁部にガスシール部を一体に成形した M E A ができる。図 3 は得られた M E A の要部を示している。M E A の周縁部には、成形された樹脂製のガスシール部 1 4 が一体に結合され、このガスシール部 1 4 は、電極 1 2 の周縁部の細孔に圧入された樹脂とつながっている。1 3 は、電極にこの樹脂が入り込んだ部分を表している。この例では、ガスシール部 1 4 は、外周部に厚みの薄い部分 1 5 とこれにつらなるカス部分 1 6 とを有する。カス部分 1 6 は、金型の周縁部に挟まれた部分である。これらの部分 1 5 および 1 6 は、ガスシール 1 4 部にガasket を結合する際に利用することができる。

ガスシール部の幅は、用いる樹脂フィルムの初期厚み、接合温度、金型の形状などにより任意に変更できる。

用いる樹脂フィルムは、M E A に接する面は低融点の樹脂とし、金型に接する面は高融点の樹脂とするラミネートフィルムとすると、プレス後の型抜けがよく、連続生産ラインを組むことができる。

次に、封止樹脂の一部を熱可塑性エラストマーに置き換えることもできる。たとえば、樹脂フィルムにポリプロピレンを用い、これにあらかじめ射出成形したポリプロピレンをベースにしたポリオレフィン系エラストマー製のガスケットを重ねて、シール用金型に入れ、ホットプレスする。こうして嵌合用凹部または凸部を有するガスシール部を成形する。このとき、エラストマーのハードセグメント成分であるポリプロピレンは、フィルム材であるポリプロピレンと融着し、MEAからガスケットまでが機能上シームレスのシールとなる。一方、ガスシール部に合わせてセパレータ板に凸部または凹部を設ければ、セパレータ板とMEAは封止構造をとることとなる。

すなわち、MEAからシームレスに延長したシール部は、セパレータ板の締め付けによって弾性変形しながらセパレータ板の凹凸部と噛み合い、極めて強固なシール構造を形成することができる。ここに用いるフィルム樹脂材料とエラストマー材料は上記に限定されるものではなく、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムに対してはポリエステル系エラストマーというように、それぞれの樹脂フィルムに相当するエラストマーを用いることができる。また、セパレータ板とエラストマーの嵌合構造も凹凸部に限定されるものではなく、セパレータ板に溝を設けるなど、他の方法で可能であることは言うまでもない。また、たとえば射出成形などの手法によりガスシール部からガスケットまで単一のエラストマー樹脂で構成することももちろん可能である。

図4は図3に示すMEAのガスシール部14の部分15にシート状のガスケット32を一体に結合したMEAを示す。ガスケット32には、酸化剤ガス、燃料ガスおよび冷却水の供給用貫通孔34a、35aおよび36a並びに排出用貫通孔34b、35bおよび36bを有する。このようなMEAを構成すると、このシートをセパレータ板で挟んだ単位

電池を積層することにより、容易に電池スタックを組み立てることができる。また、スタックのなかの特定の単位電池が劣化したときには、締結治具を緩めることにより、容易に新たな単位電池と交換することができる。

図5は上記のMEAと組み合わせるセパレータ板の例を示す。

このセパレータ板21は、図6に示すカーボン板22と図7に示す絶縁性シート27とを貼り合わせて構成したものである。カーボン板22は、燃料極に対向する一方の主表面側に突出する複数のリブ23の配列を中央に有し、左右には燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷却水の導入用貫通孔24a、25aおよび26aと排出用貫通孔24b、25bおよび26bを有する。一方、絶縁性シート27は、シートを打抜き加工して作製したもので、カーボン板22のリブ23を有する面に貼り合わせるにより、ガス導入用貫通孔24aから排出用貫通孔24bに燃料ガスを導く溝28を形成するとともに、燃料極に密着させたとき、前記の溝28から燃料ガスが外部に洩れるのを防止し、さらに貫通孔25a、25bおよび26a、26bを通る酸化剤ガスおよび冷却水が外部に洩れるのを防止するガスケットとして機能する。

セパレータ板21の表面に形成される溝28は、カーボン板22のリブ23とシート27のリブ片29との組み合わせにより、リブ23の両側に形成される2つの溝23'が燃料ガスを流通させることになる。

次に、MEAの周縁部にガスシール部を形成する装置の別の例を説明する。

ラミネートフィルムにより上記のような封止処理を行う場合、フィルムの融着温度が高分子電解質膜の耐熱温度を上回る場合がある。このような場合に好適な工法の一例を図8に示す。

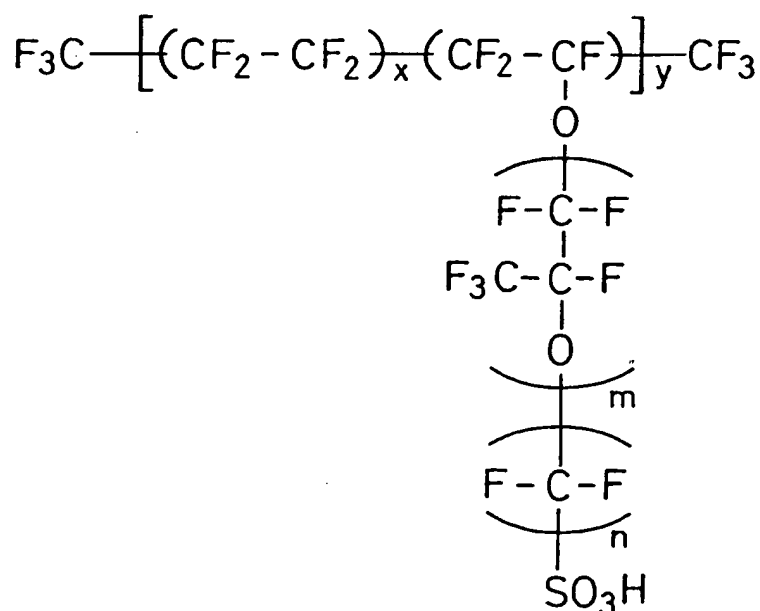
電解質膜と一对の電極からなるMEA105を2枚のフィルム104

で挟んでプレス内にセットする。MEAの有効発電面積となる部分に対応して、ウオータージャケット102が設けられている。ウオータージャケット102は、インシュレーター101にバネで懸架され、インシュレーター101から供給される冷却水により冷却される。樹脂を成形するとともに電極の周縁部へ樹脂を圧入させるためのヒーターブロック103がウオータージャケット102の外側に配置されている。インシュレーター101の上下にはプレス106が設けられている。

このような装置によれば、融着温度が200℃を越えるポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン等の樹脂材料を用いた場合にも、ウォータージャケットと接するMEA105は高い融着熱から保護される。

## 实施例 1

アセチレンブラック系カーボン粉末に、平均粒径約 30 Å の白金粒子を 75 : 25 の重量比で担持させた。この触媒粉末をイソプロパノールに分散させた。この分散液に、次式 (1) :



(式中、 $m = 1$ 、 $n = 2$ 、 $x = 5 \sim 13.5$ 、 $y = 1000$ である。)

で示されるパーフルオロカーボンスルホン酸粉末のエチルアルコール分散液を混合し、ペースト状にした。このペーストを原料としスクリーン印刷法により、 $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ の大きさで、厚み $250\text{ }\mu\text{m}$ のカーボン不織布の一方の面に、塗工して触媒層を形成し、多孔性電極を得た。得られた電極中に含まれる白金量は $0.5\text{ mg/cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は $1.2\text{ mg/cm}^2$ となるよう調整した。

上記のようにして作製した一对の電極を、電極の外周に $1\text{ mm}$ の幅だけはみ出す大きさの水素イオン伝導性高分子電解質膜の中心部の両面に、触媒層が電解質膜側に接するようにホットプレスによって接合して、電解質膜－電極接合体を作製した。ここに用いた水素イオン伝導性高分子電解質膜は、前記の式(1)(ただし、式中、 $m = 2$ 、 $n = 2$ 、 $x = 5 \sim 13.5$ 、 $y = 1000$ である。)に示されるパーフルオロカーボンスルホン酸からなる $25\text{ }\mu\text{m}$ の厚みの薄膜である。

次に、図2に示す装置により、ポリエチレンフィルムを用い、 $125^\circ\text{C}$ の温度で $10\text{ kg/cm}^2$ で20秒間ホットプレスすることにより、MEAの周縁部に封止樹脂からなるガスシール部を形成した。

次に、このMEAのガスシール部にイソブチレン樹脂製のシートを熱融着によって取り付け、図4に示すように、ガスケットシート付きMEAに仕上げた。

以上の工法で作製したガスケットシートを取り付けたMEAを、図5に示すようなセパレータ板で挟み込んで単電池とした。ここで用いたセパレータ板は、カーボン粉末材料を冷間プレス成形したカーボン板に、フェノール樹脂を含浸・硬化させガスシール性を改善したもので、これに絶縁性シートを張り合わせてガス流路を形成した。

セパレータ板の大きさは  $18\text{ cm} \times 25\text{ cm}$  で、厚さは  $4\text{ mm}$  のものを用い、ガス流路は幅  $2\text{ mm}$ 、深さ  $1\text{ mm}$  とした。絶縁性シートは、イソブチレン樹脂で作製し、厚みは  $1\text{ mm}$  とした。

このように作製したガスケットシート付きMEAを一对のセパレータ板と冷却水流通路を有するセパレータ板で重ね合わせ、両端を面積当たり  $10\text{ kgf/cm}^2$  の圧力で締結して本実施例の電池Aを組み立てた。

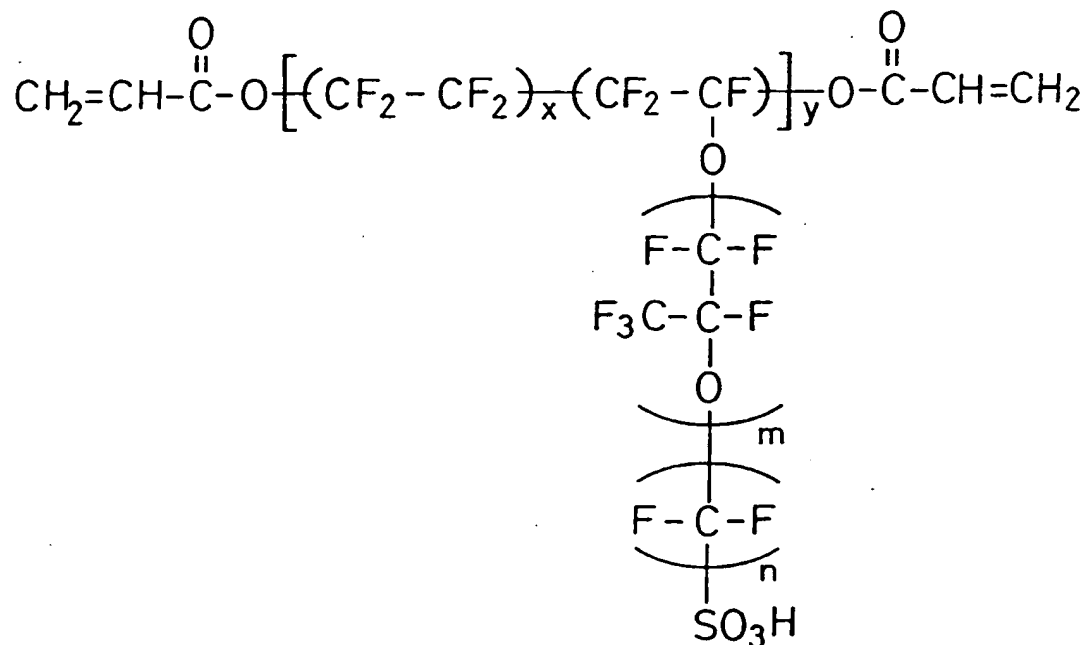
この電池を以下の条件で運転した。すなわち、電池温度を  $75^\circ\text{C}$  に保持し、燃料極に燃料ガス（水素  $80\%$ 、二酸化炭素  $20\%$ 、一酸化炭素  $50\text{ ppm}$ ）を  $85^\circ\text{C}$  のバブラーをとおして供給し、空気極には空気を  $65 \sim 70^\circ\text{C}$  のバブラーをとおして供給し、燃料ガス利用率  $70\%$ 、空気利用率  $20\%$  で稼働させた。電流－電圧特性を図9に示す。

図9において、a1は、燃料ガスと空気の供給圧力を  $1\text{ kg/cm}^2$  としたときの特性を示す。a2およびa3は、燃料ガスと空気の供給圧力をそれぞれ  $3\text{ kg/cm}^2$  および  $5\text{ kg/cm}^2$  としたときの特性を示す。また、図10は、この条件で  $1000$  時間運転した後の特性を示す。図9および図10の結果より、本実施例の電池Aは、長期間の加圧運転でも、ガス漏れのないことが立証された。

## 実施例2

本実施例では、ガスシール部付きMEAのガスシール部と水素イオン伝導性高分子電解質膜とが接触する部分を、化学的に結合した例を示す。

MEAの作製までは、実施例1と同一の材料と構成を用いた。ただし、水素イオン伝導性高分子電解質膜は、式(2)：



(式中、 $m=2$ 、 $n=2$ 、 $x=5\sim 13.5$ 、 $y=1000$ である。)

に示されるものを用いた。

式(2)に示すものは、式(1)に示す水素イオン伝導性高分子電解質の末端基をアクリル化したものである。このMEAを用いて、ガスシール部付きMEAを作製した。本実施例で使用したガスシール剤は、エチレン-プロピレン共重合体の末端基をアクリル化したのもであり、エチレンとプロピレンの共重合比は2:3とし、重合度は約500であり、室温で粘性液状を有する。

中央に方形の切り抜き部を有するガスケット用ポリイソブチレン製シートの内側に、隙間無くMEAを入れ、両者の境界部に前記のガスシール剤の原液を塗布し、これを電子線照射により硬化させた。ここで使用したポリイソブチレン製のシートは、末端基をアクリル化したイソブチレンオリゴマーを電子線の照射量を減らして、不完全硬化させたものである。従って、上記のガスシール剤の硬化時に、ガスシール剤の原液の



アクリル基で共重合する形で、ガスシール部とポリイソブチレン製シートとを一体に硬化させた。

このようにして作製したガスケットシート付きMEAに、図4で示したものと同様にガス流通用貫通孔をあけ、以下実施例1と同様のセパレータ板と冷却板及び締結治具を用いて、本実施例の電池Bを作製した。

電池Bを実施例1と同じ条件で運転して電流－電圧特性を評価した。その結果を図11に示す。b1は、運転開始後10時間経過したときの特性を示す。b2は1000時間、b3は2000時間が経過したときの特性を示す。この結果より、本実施例の電池Bは、長期間の加圧運転でも、ガス漏れのないことが立証された。

本実施例のガスケットシート付きMEAを一对のセパレータ板で挟んだ単位電池を必要な数だけ積層して組み立てた電池スタックは、長期の運転により性能が劣化した単位電池のみを締結治具を緩めるだけで交換することができる。この時、当然、MEA、およびセパレータ板を個々に交換できることは言うまでもない。

#### 産業上の利用の可能性

以上から明らかなように、本発明によれば、高分子電解質型燃料電池のガスシール上の問題を簡便かつ安価に解決することができ、従って燃料電池の品質向上と低コスト化を図ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜を挟む一对の多孔性電極とからなる電解質膜－電極接合体、前記一方の多孔性電極に燃料ガスを供給するガス流路を有するセパレータ板、および他方の電極に酸化剤ガスを供給するガス流路を有するセパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記電解質膜－電極接合体が、前記多孔性電極の縁部分よりはみ出した前記高分子電解質膜を覆う部分と、前記多孔性電極の縁部分の内部に入り込んでいる部分とからなるガスシール部を具備することを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

2. 前記ガスシール部の前記高分子電解質膜と接触する部分が、高分子電解質膜に化学的に結合している請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

3. 前記ガスシール部が、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流通用貫通孔を有するガスケット部を一体に結合している請求の範囲第1項または第2項記載の高分子電解質型燃料電池。

4. 水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜を挟む一对の多孔性電極とからなる電解質膜－電極接合体の周縁部に熱可塑性樹脂を射出成形またはプレス成形して、前記多孔性電極の周縁部の内部に前記樹脂を圧入するとともに、前記多孔性電極の縁部分よりはみ出した前記高分子電解質膜を覆うガスシール部を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池の製造方法。



**FIG. 2**

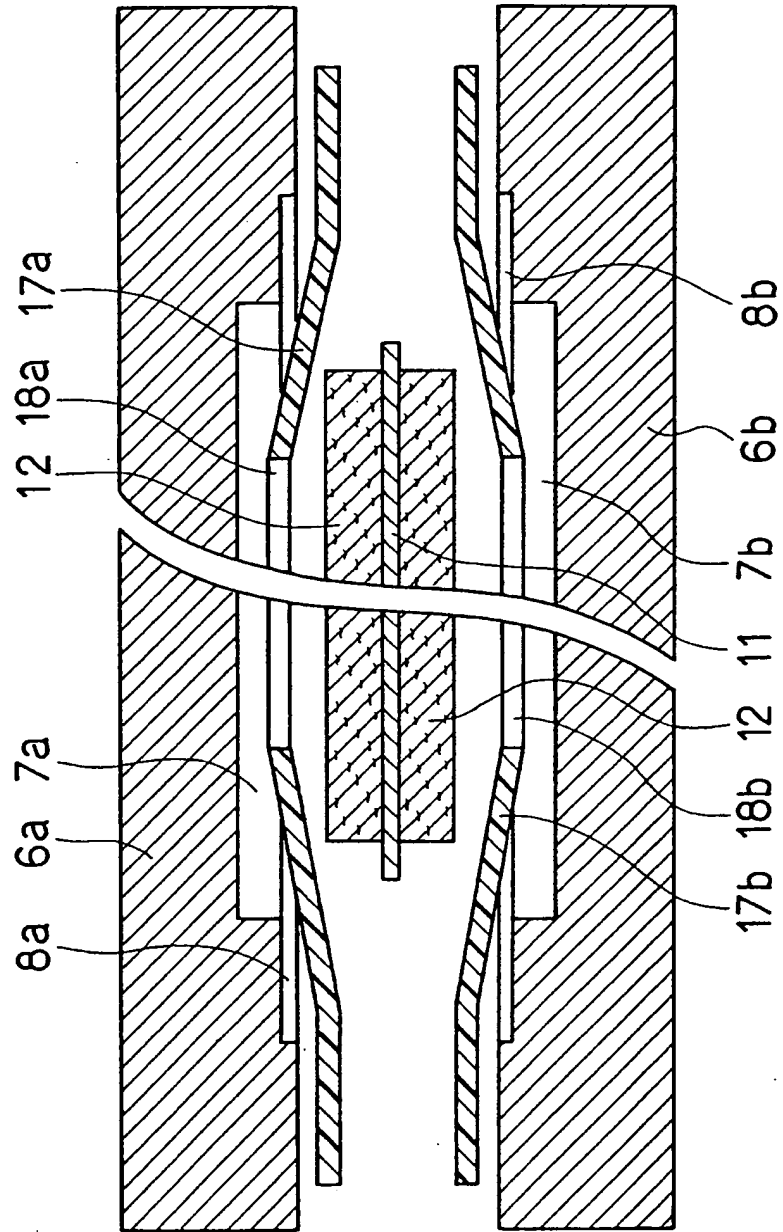


FIG. 3

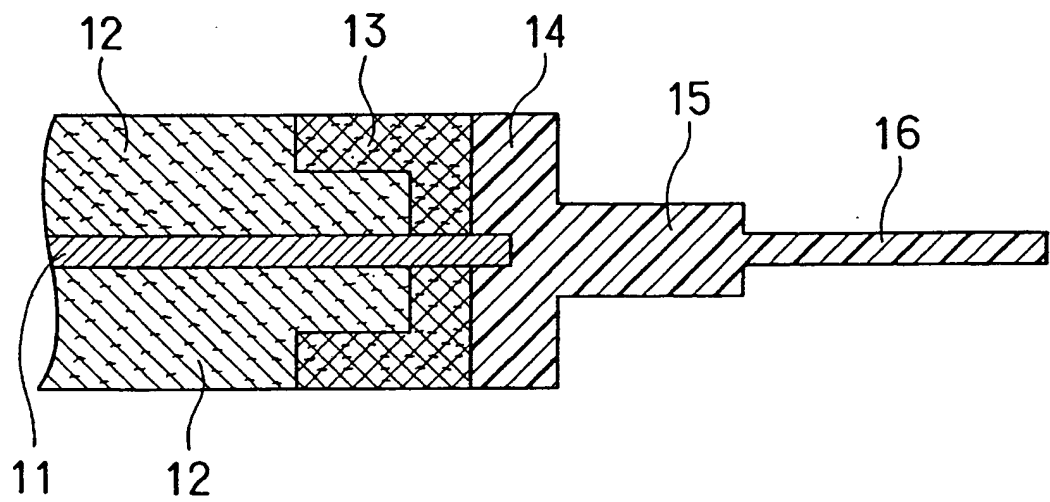


FIG. 4

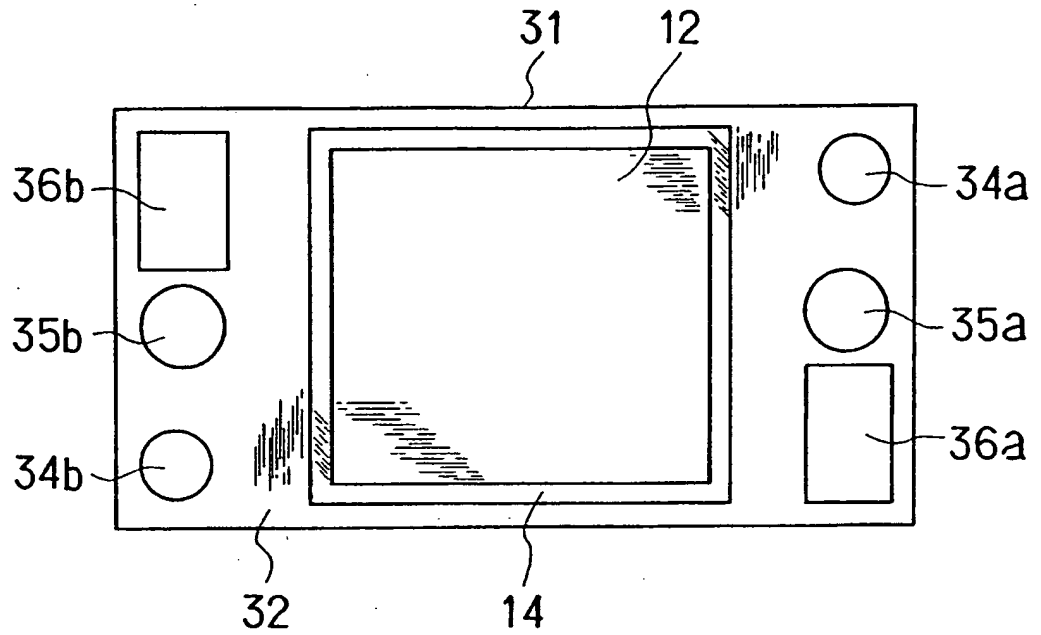


FIG. 5

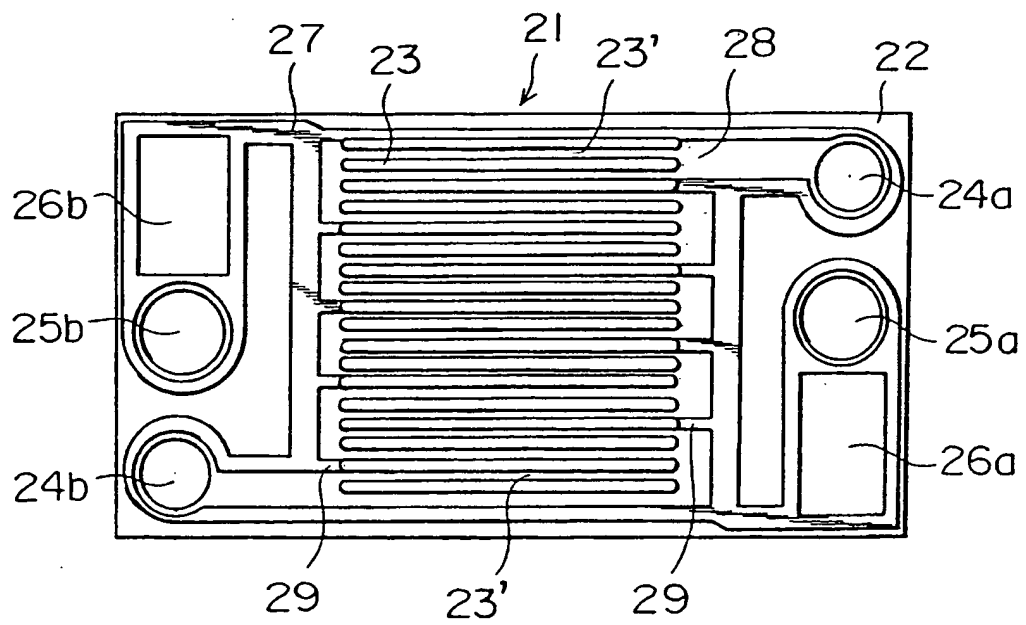


FIG. 6

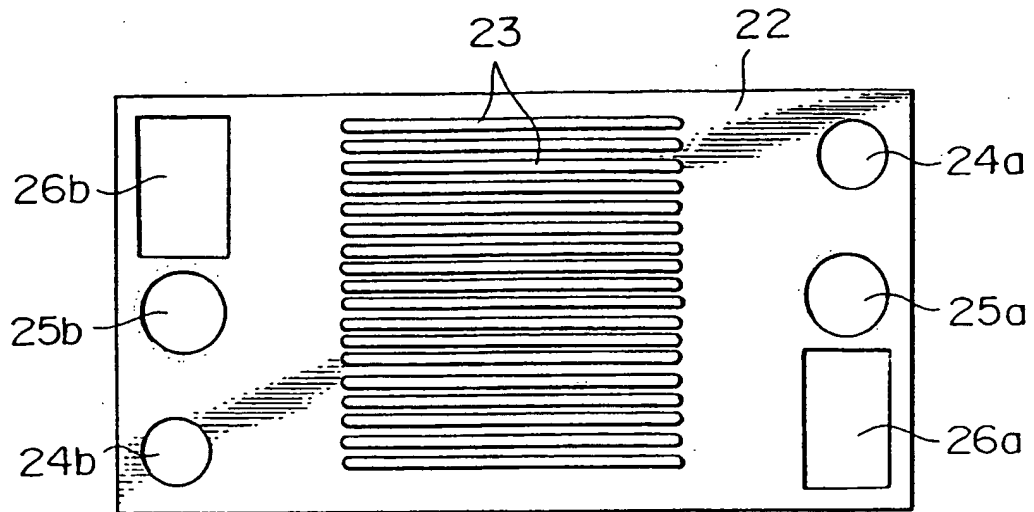


FIG. 7

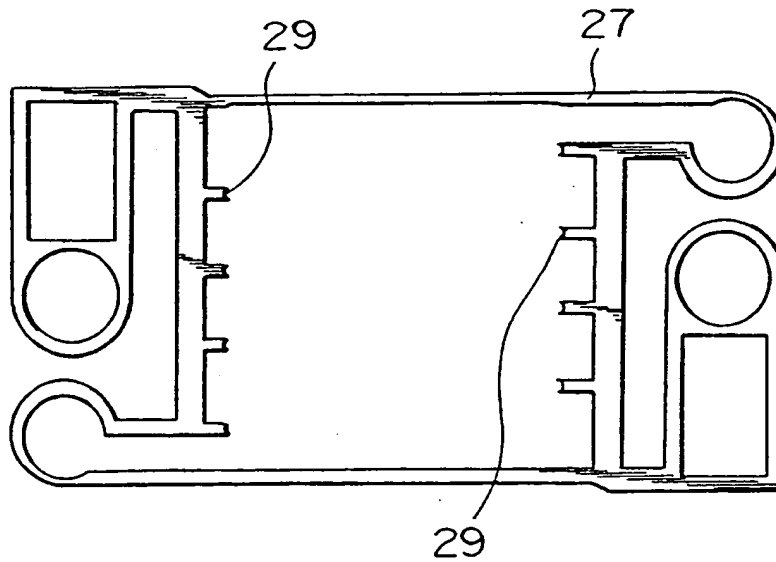


FIG. 8

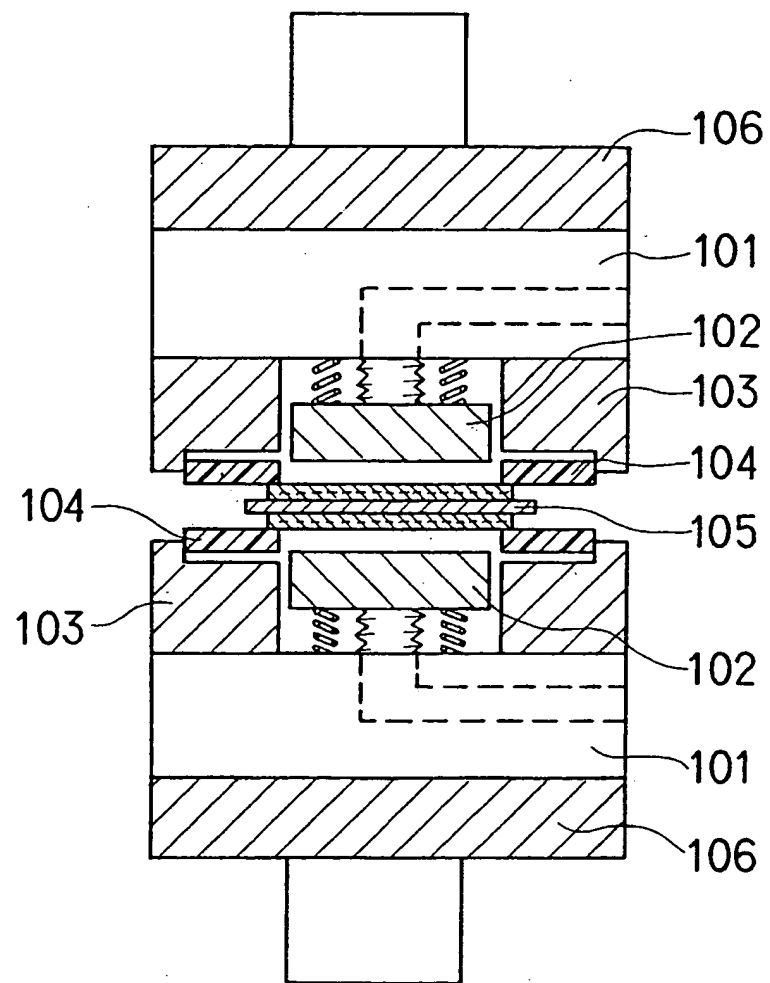




FIG. 9

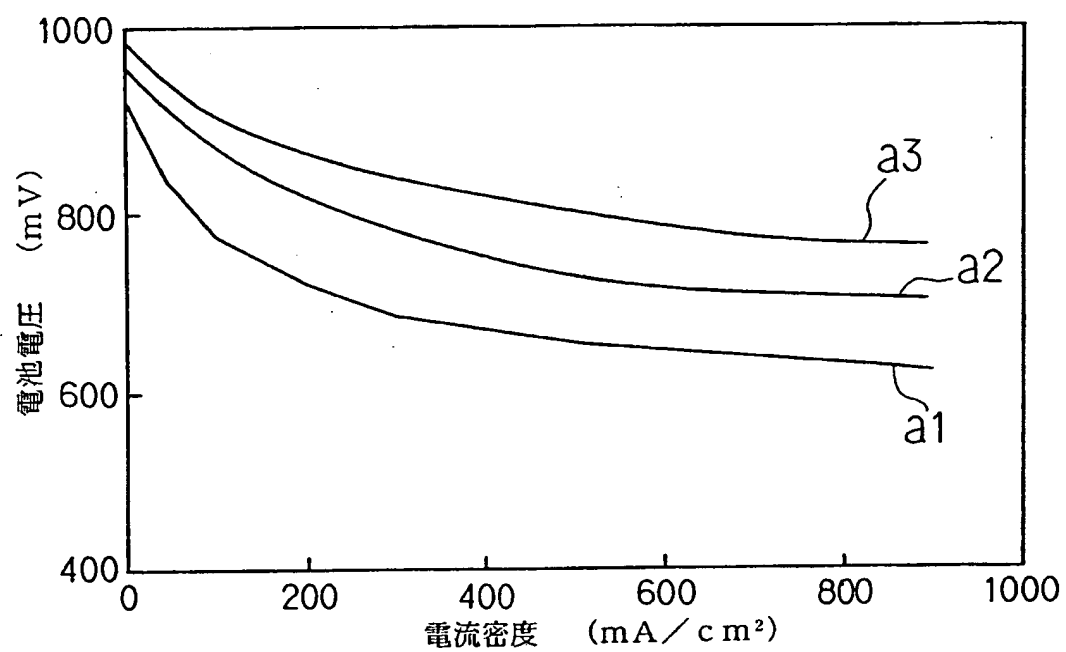


FIG. 10

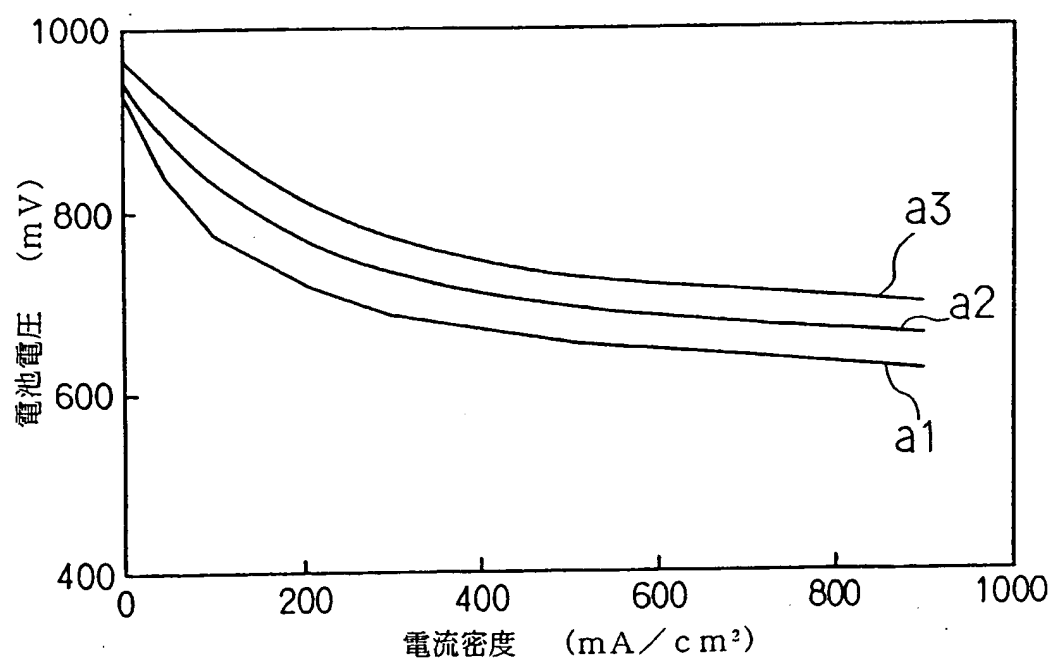
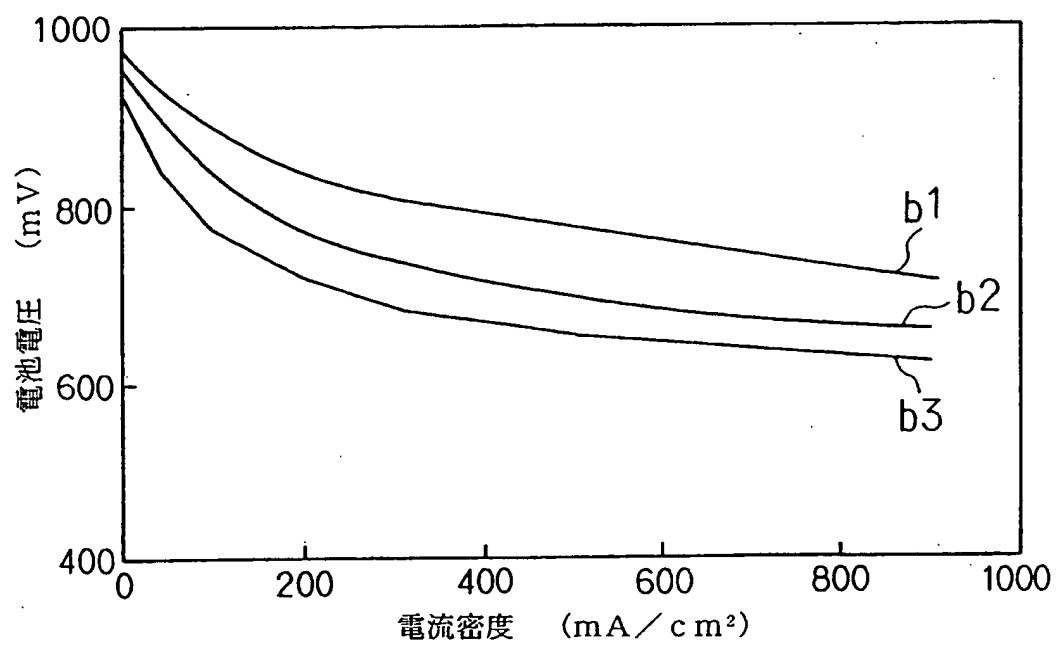


FIG. 11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M 8/02, H01M 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 8/02, H01M 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS  
DIALOG (WPI/L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-45517, A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.),	1-4
Y	16 February, 1996 (16.02.96), Claims; Par. Nos. [0001] to [0007]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-4
Y	JP, 8-250130, A (Toshiba Corporation), 27 September, 1996 (27.09.96), Par. Nos. [0070] to [0085]; Figs. 15 to 17 (Family: none)	1-4
Y	JP, 11-204122, A (Toshiba Corporation), 30 July, 1999 (30.07.99), Claims; Par. Nos. [0032] to [0038]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-4
A	JP, 9-97619, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97) (Family: none)	1-4
A	JP, 11-111312, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99) (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
16 January, 2001 (16.01.01)

Date of mailing of the international search report  
30 January, 2001 (30.01.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01M 8/02, H01M 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01M 8/02, H01M 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS  
DIALOG (WPI/L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-45517, A (田中貴金属工業株式会社), 16.	1~4
Y	2月, 1996 (16.02.96), 特許請求の範囲、【0001】 ~ 【0007】、及び、【図1】~ 【図4】 (ファミリーなし)	1~4
Y	J P, 8-250130, A (株式会社東芝), 27. 9月. 1 996 (27.09.96), 【0070】~ 【0085】、及び、【図1 5】~ 【図17】 (ファミリーなし)	1~4
Y	J P, 11-204122, A (株式会社東芝), 30. 7月. 1999 (30.07.99), 特許請求の範囲、【0032】~ 【00	1~4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.01.01

国際調査報告の発送日

30.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進



4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	38】、及び、【図1】～【図4】（ファミリーなし）	
A	JP, 9-97619, A (松下電器産業株式会社), 8. 4 月. 1997 (08. 04. 97) (ファミリーなし)	1～4
A	JP, 11-111312, A (三洋電機株式会社), 23. 4 月. 1999 (23. 04. 99) (ファミリーなし)	1～4